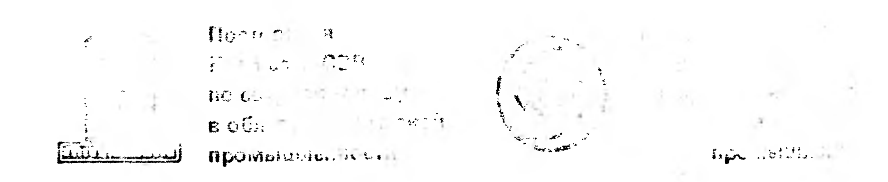
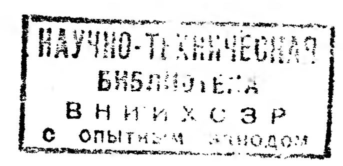
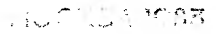


СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



ТРИАЗОЛЫ И ИХ ПЕСТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ

2 (140)



Международная система научной и технической информации
по химии и химической промышленности

ТРИАЗОЛЫ И ИХ ПЕСТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ

Выпуск 2 (140)

Москва 1983

УДК 632.95
547.791:632.95

Г.И. Каплан, С.С. Кукаленко
(ВНИИХСЗР, СССР)

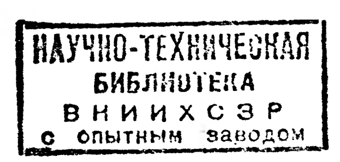
ТРИАЗОЛЫ И ИХ ПЕСТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ

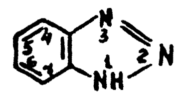
ВВЕДЕНИЕ

Триазолы (ароматические пятичленные циклы с тремя атомами азота) и их производные в последнее время находят все большее применение в народном хозяйстве. Аминотриазолы используют в медицине и фотографии [1–8]. На основе триазолов получают высокоактивные гербициды и фунгициды, успешно защищающие урожай от болезней и вредителей [9, 10]. Было установлено, что многие соединения класса триазолов обладают высокой биологической активностью. Поэтому поиск перспективных лекарственных и пестицидных препаратов среди производных этого класса требует дальнейшего изучения их химических и биологических свойств.

В зависимости от расположения трех атомов азота в пятичленном цикле различают 1,2,3-триазол (вицинальный триазол) и 1,2,4-триазол (симметричный триазол) [11, 12].

Для бензотриазола характерна орто-конденсация бензольного кольца с кольцом виц-триазола [13]:





1H-бензотриазол 2H-бензотриазол

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИАЗОЛОВ

Получение 1,2,3-триазолов

Ацетилены взаимодействуют с азотистоводородной кислотой, алкил-, и арилазидами с образованием 1,2,3-триазолов [14]. Ниже дается общая реакция получения кольца 1,2,3-триазола:

Монозамещенные и несимметрично дизамещенные ацетиленовые производные дают изомерные продукты присоединения [12, 15, 35]:

$$C_6H_5C\equiv CHO + C_6H_5N_3 \xrightarrow[24\ ч]{110^oC}$$

40% 22%

Различные замещенные 1,2,3-триазолы удалось синтезировать при взаимодействии азидов с алкоголятами, ацетиленидами металлов и олефинами [12].

С олефинами азиды образуют сначала триазолины, в результате дегидрирования которых получаются триазолы.

Источником сырья для получения 1,2,3-триазолов могут служить α-диазокетоны и соединения, содержащие аминогруппу, например, гидроксиламины, гидразины, первичные амины [12, 14]:

Озазоны или гидразоноксимы 1,2-дикарбонильных соединений превращаются в 1,2,3-триазолы при высокой температуре или под действием уксусного ангидрида, уксусной кислоты или пятихлористого фосфора в хлороформе [13]:

Таким способом могут быть получены различные 2,4-ди- или 2,4,5-тризамещенные триазолы [12]. Много различных 2-арил-виц-триазолов было получено из арилгидразоноксима, который вводили в реакцию с мочевиной и полярным растворителем [16]:

Бензотриазол и многие его производные были синтезированы из диазотированного о-фенилендиамина или из соответствующим образом замещенных соединений [13]:

Источником третьего атома азота в триазоле вместо азотистой кислоты может служить соль диазония [12] или эфир азотистой кислоты [17].

Получать 2-замещенные бензотриазолы можно окислительной или восстановительной циклизацией [14]:

o-NO_2-C_6H_4-NH-NHR $\xrightarrow[CH_3COOH]{KI}$ 2-R-бензотриазол $\xleftarrow[NH_3]{CuSO_4}$ o-NH_2-C_6H_4-N=NR

Получение 1,2,4-триазолов

Простым методом получения 1,2,4-триазолов с хорошим выходом является конденсация диацилгидразинов с аммиаком или аминами [1, 11, 12]:

RCO–HN–NH–COR $\xrightarrow[\text{Автоклав}]{200^oC}$ R–C=N–N=C–R (цикл через NR)

Другой известный способ синтеза 1,2,4-триазолов заключается в циклизации ацильных производных семикарбазидов, тиосемикарбазидов или аминогуанидинов в щелочной или кислой среде [1, 12, 18–20].

$RCONHNCSNH_2$ (R при N) $\xrightarrow[NaOH]{t^oC}$ R–C(–NH)=N, N–R, C=S (цикл)

Исходные вещества получают ацилированием семикарбазида, тиосемикарбазида, аминогуанидина или их производных. Ацилсемикарбазиды или ацилтиосемикарбазиды могут быть синтезированы также взаимодействием ацилгидразинов и тиокарбогидразидов с цианатом или тиоцианатом калия [12].

Гидразиды и амиды, нагретые до высоких температур без растворителя, дают с небольшими выходами симметричные триазолы. При

взаимодействии формамида с замещенными гидразингидрохлоридами при нагревании также образуются 1,2,4-триазолы. Эти типы реакций известны как реакции Пеллиццари [11, 12, 21, 22].

RNHNHCHO + $HCONH_2$ $\rightarrow$ N—CH, HC, N, N–R (цикл) $\leftarrow$ $HCONH_2$ + $RNHNH_2 \cdot HCl$

В этом процессе амиды можно заменить амидинами [23, 24].

Триазолы из диациламинов (имиды кислот) и гидразинов могут быть получены по реакции Эйнхорна-Бруннера [12, 14, 25, 26]. Реакция протекает в растворе органической кислоты, в кислом буферном растворе или в присутствии хлоргидрата пиридина:

RCO–NH–COR + NH_2–NH_2 $\longrightarrow$ 3,5-R,R-1,2,4-триазол (N, N, NH)

Амидразоны или гидразидины вступают в реакцию с карбоновыми кислотами, хлорангидридами или ангидридами кислот, давая симметричные триазолы [12, 14, 27]:

H_2N–CR=N–NH_2 $\xrightarrow[(RCO)_2O]{RCOCl}$ 3,5-R,R-1,2,4-триазол (N, N, NH)

Был предложен способ получения 1,2,4-триазола и его производных из симметричного триазина и гидразингидрохлорида, при этом выход конечных продуктов составил 83–95% [11, 28–35]:

сим-триазин + $3NH_2NHR \cdot HCl$ $\xrightarrow[t^oC]{EtOH}$ $3HC(=NNHR)NH_2 \cdot HCl$ $\xrightarrow{\text{триазин}}$ N–CH, HC, N, N-R (цикл) $+ 3NH_4Cl$

Из симм-триазина образуется сначала амидразон, который реагирует с другой молекулой триазина, давая триазол и хлористый аммоний. Известны [36] методы синтеза конденсированных 1,2,4-триазолов

Описываются модификации основных способов получения 1,2,4-триазола и его производных[37—43].

1,2,4-Триазолы могут быть образованы при перегруппировке диалкиламинонитренов, получаемых из вторичных аминов и соли Анджели $NaHN_2O_3$[44, 45].

СВОЙСТВА ТРИАЗОЛОВ

Реакции 1,2,3-триазолов и бензотриазолов

З а м е щ е н и е   п о   а т о м у   у г л е р о д а. Кольцо 1,2,3-триазола чрезвычайно стабильно, и многие его производные могут перегоняться без разложения. Введение третьего гетероатома в пятичленный цикл понижает лабильность электронной структуры молекулы. Ароматичность цикла сохраняется, но способность к электрофильному замещению по атомам углерода резко снижается [1]. Так, нитрование 2-фенил-4-метил-1,2,3-триазола проходит только по фенильной группе [46].

При взаимодействии триазола с бромом образуется 4,5-дибром-1,2,3-триазол[47]. Хлор не взаимодействует с триазолом. Однако, в водной среде он реагирует с 1-метил-1,2,3-триазолом, давая 1-метил-4-хлор-1,2,3-триазол [12], который в хлороформе из 4-метил-1,2,3-триазола переходит в 4-метил-5-галоген-1,2,3-триазол. Электрофильное замещение по атому углерода триазольного кольца облегчается присутствием электронодонорной группы, находящейся у другого атома углерода. Нитрозирование 1-фенил-5-окси-1,2,3-триазола дает 1-фенил-5-окси-4-нитрозо-1,2,4-триазол[48]:

HOC = CH ... C_6H_5– N N, N —HONO→ HOC = CNO ... C_6H_5– N N, N

Реакции замещения по углеродному атому в бензотриазоле протекают легче, чем в 1,2,3-триазоле. При нитровании бензотриазола или 1-метилбензотриазола образуется соответственно 4-нитробензотриазол или 1-метил-7-нитробензотриазол [49].

Хлорирование бензотриазола и 2-метилбензотриазола царской водкой приводит к образованию 4,5,6,7-тетрахлорбензотриазола и 2-метил-4,5,6,7-тетрахлорбензотриазола[12].

З а м е щ е н и е   п о   а т о м у   а з о т а. В настоящее время наиболее широко изучены те реакции 1,2,3-триазола и бензотриазола, в которых участвуют атомы азота: N-алкилирование, N-ацилирование.

При алкилировании 1,2,3-триазолов и бензотриазолов в основном образуются 1 или 2-замещенные изомеры в зависимости от выбранного алкилирующего средства. Так, алкилирование бензотриазола алкилсульфатами или алкилгалогенидами приводит к замещению атомов азота, находящихся преимущественно в положении 1; диазометан способствует получению главным образом 2-метилбензотриазола[13].

При метилировании 1,2,3-триазола диметилсульфатом может образовываться 1-метилтриазол или 2-метилтриазол:

HC = CH, CH_3N N, N   HC – CH, N N, N – CH_3

Замещенные 1,2,3-триазолы и бензотриазолы взаимодействуют с алкилирующими средствами с образованием четвертичных солей.

При изучении реакции 1-винилбензотриазола с галогенидалкилами и диалкилсульфатами было установлено, что винильная группа не принимает участие в реакции, образуются только соли бензотриазолия, причем центр комплексообразования у атома азота в положении 3 [50]:

RX → N·RX, N–CH=CH_2; R'_2SO_4 → N·R'_2SO_4, N–CH=CH_2; X–I, Br

CH=CH_2

Сопряженное присоединение по двойным связям 1,2,3-триазола и бензотриазола протекает по водороду в положении 1. Подробно исследовано взаимодействие бензотриазола с акриловой кислотой, акрилонитрилом, акриламидом, кротоновой кислотой, коричным альдегидом и бензальацетофеноном [51] . Все полученные соединения имеют структуру производных 1-бензотриазола.

Как бензотриазол, так и 1,2,3-триазол в реакциях с формальдегидом и аминами дает основание Манниха с заместителями в положении [1] . Из формальдегида и бензотриазола получен 1-оксиметилбензотриазол [52, 53] :

Аналогично реагирует бензотриазол с хлоралем. Продукт конденсации по строению не отличается от 1-замещенного бензотриазола [54] :

Реакция ацилирования у атома азота известна для бензотриазилов; исключение составляют моноциклические 1,2,3-триазолы. N-Ацильные и N-сульфонильные производные 1,2,3-триазола могут быть получены и другими методами [12].

Ацилирование бензотриазолов в большинстве случаев происходит по атому азота в положении 1 [55, 56] . Продукт, полученный из 5-метоксибензотриазола и уксусного ангидрида имеет такое же строение, как и 2-ацетил-5-метоксибензотриазол [13, 57] .

1,2,3-Триазолы и бензотриазолы вступают в реакцию с карбамилгалогенидами и фенилизоцианатами [58, 59].

Присоединение фенилизоцианата к бензотриазолу приводит к получению 1-фенилкарбамилбензотриазола. При взаимодействии изоцианатов с замещенными 1,2,3-триазолами часто образуется смесь изомеров [58].

Соли и комплексы 1,2,3-триазолов. 1,2,3-Триазолы относятся к очень слабым основаниям (pKa 1,17) . Поэтому они не образуют устойчивых хлоргидратов и других солей [1] . Если у атомов углерода или азота триазольного кольца имеются алкильные группы, то основность соединения возрастает [12] . Бензотриазол и 1-алкилбензотриазолы реагируют с соляной кислотой или хлористым водородом в эфире.

Виц-триазолы обладают слабыми кислотными свойствами. Кислотность бензотриазола (pKa 8,2) повышается, если атомы водорода в бензольном кольце заместить на хлор [60, 61].

Применение триазолов в фотографии и аналитической химии связано с их способностью образовывать производные металлов. Как бензотриазол, так и его 5-бромпроизводные могут применяться для количественного определения ионов серебра в присутствии ионов меди, никеля, висмута, галия, свинца, кадмия, цинка, железа, кобальта и хлора [62, 63] . Изучены комплексы бензотриазола с кобальтом, палладием, хлоридом железа [12].

Замещенные 1,2,3-триазолы легко образуют комплексные соединения с солями металлов [64] . Применение рентгеноструктурного анализа позволило авторам [65] установить строение комплекса винилбензотриазола и хлорида кобальта. Связь металл — азот в этом комплексе осуществляется по азоту в положении 3.

Реакции 1,2,4-триазолов

Для 1,2,4-триазола, как и для 3,5-симм-дизамещенного-1,2,4-триазола, известны две таутомерные формы (1H) -форма и (4H) -форма:

I II

Благодаря быстрому перемещению протона между N^1 и N^2 положения 3 и 5 становятся эквивалентными в форме 1, а спектр ЯМР 1,2,4-триазола дает только один нерасщепленный сигнал метиновой группы. Измерение дипольных моментов некоторых производных 1,2,4-триазола показало, что предпочтительной таутомерной формой является (1H) -форма [1].

1,2,4-Триазол обладает сильными ароматическими свойствами. Взаимодействие сопряженной системы и отдельных атомов в этой молекуле выражено резче, чем в имидазоле, и этим можно объяснить пониженную основность 1,2,4-триазола.

Экспериментальные данные показывают, что кольцо этого гетероцикла инертно к действию многих сильных реагентов: алюмогидрида лития, перманганата калия, перекисей и других соединений [12].

Замещение по атому углерода. Реакции электрофильного замещения по атомам углерода 1,2,4-триазола протекают довольно трудно. До сих пор неизвестны реакции сульфирования, алкилирования по Фриделю—Крафтсу и ацилирования.

Нитрование 1,2,4-триазола происходит лишь при наличии электронодонорного заместителя в кольце. Так, при нитровании 3-окси-1,2,4-триазола дымящей азотной кислотой образуется 3-окси-5-нитро-1,2,4-триазол [12]. Но если симм-триазол имеет фенильную группу в качестве заместителя, то независимо от того, несет ли триазольное кольцо электродонорные заместители, в реакции нитрования участвует только фенильная группа [12].

Взаимодействием производных триазола с элементарной серой при высокой температуре удалось получить соответствующие 1,2,4-триазолин-тионы-3 [66].

Замещение по атому азота. Реакции, связанные с электрофильной атакой на азот, изучены довольно широко. К ним относятся реакции алкилирования, ацилирования, цианирования.

Алкилирование 1,2,4-триазола диазометаном или диазоэтаном происходит в положение 1. Алкилирование в положение 1 наблюдается также при действии на 1,2,4-триазол натрия в метаноле, а затем алкилгалогенида [12]. Хороший выход N-алкилзамещенных триазолов

наблюдается при взаимодействии 1,2,4-триазола с различными алкилгалогенидами с использованием органических и неорганических оснований как кислотосвязующих реагентов [67—84].

Таким способом было получено огромное количество N-замещенных триазолов, среди которых найдено много биологически активных веществ.

Метилирование 3-нитро-1,2,4-триазолов диметилсульфатом в щелочной среде происходит в положение 1 триазольного цикла. При алкилировании диазометаном получается смесь продуктов реакции по атому азота в положении 1 и 2 [85].

Описано алкилирование замещенных триазолов эпоксидами [86, 87]. Взаимодействие 3-нитро-5-бром-1,2,4-триазола с α-окисями олефинов приводит к образованию 1-(β-оксиалкил)-3-нитро-5-бром-1,2,4-триазолов, при этом раскрытие окисного цикла в несимметрично замещенных эпоксидах происходит в соответствии с правилом Красуского [86]:

Ацетилирование 1,2,4-триазола или его производных уксусным ангидридом протекает очень легко и дает N-ацетилпроизводные [11].

Как показывают спектры ЯМР и расчеты дипольных моментов, ацилирование 1,2,4-триазолов происходит у азота в положении 1 [31, 88]. Ацетилпроизводные могут быть также получены из натриевой соли триазола и ацетилхлорида или двух молекул триазола и одной молекулы ацетилхлорида [11].

С хорошими выходами получены ацилзамещенные триазолы при взаимодействии триазола с ацетилхлоридом в присутствии пиридина [89] или взаимодействием триметилкремний замещенного триазола с хлорангидридом кислоты [31, 90]:

N — CH, HC, N, N – SiMe$_3$ $\xrightarrow{RCOCl}$ N — CH, HC, N, N – COR

При нагревании 1,2,4-триазола с хлористым бензоилом не было обнаружено образования бензоилтриазола [12]. Это соединение получают из 1,1-карбонил-бис (1-Н-1,2,4-триазола) и бензоилхлорида [31]:

N — CH, HC, N, N $\xrightarrow{PhCOCl}$ N — CH, HC, N, N – COPh

Как правило, ацилпроизводные 1,2,4-триазолов соединения неустойчивые, легко подвергающиеся гидролизу.

Увеличение числа атомов азота в пятичленных гетероциклах повышает скорость гидролиза их N-ацетилпроизводных: 1 (или 2)-ацетилтетразол > 1-ацетил-1Н-1,2,4-триазол > 1-ацетилимидазол ≫ 1-ацетилпирол [31].

Была исследована кинетика нейтрального, основного и кислотно-каталитического гидролиза N-ацилпроизводных [91–93].

В нейтральном растворе N-ацетилтриазолы подвергаются мономолекулярной диссоциации на ацетилкатион и триазолил анион, которые затем способны реагировать с растворителем; в присутствии сильных нуклеофильных аминов или ионов гидроксима гидролиз протекает по бимолекулярному S_N2 типу:

N — CH, HC, N, N–COCH$_3$ $\xrightarrow{\text{Нейтральный раствор}}$ [N — CH, HC, N, N$^-$ + $CH_3\overset{+}{C}O$] $\xrightarrow{H_2O}$ N — CH, HC, N, NH + CH_3COOH

$^-$OH ↓ [δ– HO - - - C(=O)(CH$_3$) - - - δ– N (N — CH, CH = N)] $\xrightarrow{H_2O}$

Ацетилпроизводные 3-амино-1,2,4-триазола претерпевают различные изменения [94]:

N — CNH$_2$, HC, N, NH $\xrightarrow[100^\circ C]{(CH_3CO)_2O}$ N — CNHCOCH$_3$, HC, N, N – COCH$_3$ (1-Ацетил: 1745 см$^{-1}$; 3-Ацетамидо: 1689 см$^{-1}$)

20°C, CH_3COCl, Тетрагидрофуран ↓ N — CNH$_2$, HC, N, N – COCH$_3$ (1-Ацетил: 1732 см$^{-1}$) $\xrightarrow{150^\circ C}$ N — CNHCOCH$_3$, HC, N, NH (3-Ацетамидо: 1689 см$^{-1}$)

20°C, H_2O ↓ (от 1-ацетил-3-ацетамидо производного к 3-ацетамидо-1,2,4-триазолу)

При детальном изучении реакции ацилирования 3-амино-1,2,4-триазола было установлено, что строение продуктов определяется природой радикала R в ацилирующем агенте RCOCl. Если ацилирующий агент — хлорангидрид сильной органической кислоты (здесь R – CF_3, CCl_3, CH_2F), то единственным продуктом реакции является 3-ациламино-1,2,4-триазол

N — CNHCOR, HC, N, NH

Вероятно, в этом случае первоначально образующиеся N-ацил-3-амино-1,2,4-триазолы подвергаются межмолекулярному переацилированию (транс-аминоацилирование). Во всех остальных случаях ацилирование 3-амино-1,2,4-триазола протекает по атомам азот цикла [95].

При взаимодействии 3-метил (фенил)-1,2,4-триазол-5-тионов с Ac_2O и PhOCl были выделены 3-метил (фенил)-4-ацетил (бензоил)-1,2,4-триазол-5-тиолы [96], т. е. ацилирование протекает у азота в положении 4.

С фенилизоцианатами 1,2,4-триазолы образуют производные мочевины [97, 98], замещение происходит у атома азота триазола. Эти соединения легко гидролизуются. При 80°С в бензольном или хлороформном растворе они в основном распадаются на 1,2,4-триазол и фенилизоцианат [11]:

$$\text{1,2,4-триазол} + C_6H_5N{=}C{=}O \rightleftharpoons \text{1-}(CONHC_6H_5)\text{-1,2,4-триазол}$$

1,2,4-Триазолы вступают в реакцию с циановой кислотой и с карбамоилгалоинидами ($XCONR^1R^2$). В этом случае образуются как и с изоцианатами производные мочевины [12, 99]:

$$\text{3-R-1,2,4-триазол} \xrightarrow{XCONR^1R^2} \text{1-}(CONR^1R^2)\text{-3-R-1,2,4-триазол}$$

Были синтезированы [102] 1-(бензоиламинотиоформил)-5-амино-1,2,4-триазолы, которые при щелочном гидролизе образуют 1-(аминотиоформил)-5-амино-1,2,4-триазолы:

$$\text{5-}NH_2\text{-3-CR-триазол} \xrightarrow{C_6H_5CONCS} \text{1-}(S{=}CNHCOC_6H_5)\text{-5-}NH_2\text{-триазол} \xrightarrow{OH} \text{1-}(S{=}C{-}NH_2)\text{-5-}NH_2\text{-триазол}$$

С эфирами изотиоциановой кислоты 5-амино-1,2,4-триазол дает два типа соединений. Образование их зависит от условий реакции (температуры, растворителя) и природы заместителей в триазольном кольце и в эфирах изотиоциановой кислоты [103]. В мягких условиях образуется 1-(аминотиоформил)-5-амино-1,2,4-триазол, который при нагревании в растворителях (или без них) легко превращается в соединение типа [104]:

$$R^1HNC({=}S)HN{-}C\text{(триазол, }C{-}R\text{)}$$

С этилхлорформиатом 1,2,4-триазол образует эфир N-карбоновой кислоты, а с хлорангидридом двухосновной кислоты – ди(N-триазолил)-производное [105, 106]. Соединения такого типа очень легко гидролизуются:

$$\text{1,4-бис(1,2,4-триазол-1-илкарбонил)бензол} \xleftarrow{\text{Терефталоил-хлорид}} \text{1,2,4-триазол} \xrightarrow{ClCOOC_2H_5} \text{1-}(COOC_2H_5)\text{-1,2,4-триазол}$$

Взаимодействие 1,2,4-триазола с формальдегидом дает продукты оксиметилирования. При помощи ПМР было доказано, что оксиметильная группа находится у азота в положении 1. Реакция является обратимой, и в щелочной среде равновесие сдвигается в сторону образования исходных продуктов [107]:

$$\text{1,2,4-триазол} \underset{}{\overset{CH_2O}{\rightleftharpoons}} \text{1-}(CH_2OH)\text{-1,2,4-триазол}$$

При действии на 4-амино-1,2,4-триазол формальдегидом и NH-триазолами протекает реакция аминометилирования с образованием бициклических оснований Манниха [108]:

$$\text{триазол-NH} + CH_2O + H_2N{-}N\text{(триазол)} \rightarrow \text{триазол-}N{-}CH_2{-}NH{-}N\text{(триазол)} + H_2O$$

1,2,4-Триазол может вступать в реакцию с хлоралем, давая 1-N-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)-1,2,4-триазол [109]:

$$\text{N=HC–NH–N=HC (цикл)} + CCl_3C(=O)H \longrightarrow \text{N=HC–N(–CH(OH)CCl}_3\text{)–N=HC (цикл)}$$

Известно присоединение 1,2,4-триазола по кратным связям к непредельным карбонильным соединениям. При этом получаются 1-N-замещенные производные триазола [12, 110]:

$$\text{N=HC–NH–N=HC (цикл)} + CH_2{=}CHCOOH \longrightarrow \text{N=HC–N(–CH}_2\text{–CH}_2\text{COOH)–N=HC (цикл)}$$

1-N-винил-1,2,4-триазолы синтезированы из 1,2,4-триазола и ацетилена в присутствии катализатора [111]. Цианэтилирование триазолов в щелочной среде дает 1-(β-цианэтил)-триазолы [112].

При взаимодействии 1,2,4-триазола и его 3-алкил- и 3-арилпроизводных с хлором или бромом в мягких условиях протекает реакция электрофильного замещения с хооошим выходом N-галогенпроизводных триазолов [31, 89].

N-Хлор- либо N-бром-1,2,4-триазолы могут быть получены при действии на 1,2,4-триазолы соответственно хлора в присутствии оснований в воде или органическом растворителе, либо бромной воды в щелочной среде при низкой температуре.

При обработке йодистого или бромистого калия в щелочной среде более электроотрицательным галогеном (бромом или хлором) [113] образуются N-йод, а также N-бромпроизводные:

$$\text{N–CH=N–NH–CH=N (цикл)} \xrightarrow{Cl_2} \text{N–CH=N–NCl–CH=N (цикл)} \longrightarrow \text{N–CCl=N–NH–CH=N (цикл)}$$

При нагревании N-хлортриазола в дихлорэтане вследствие перегруппировки образуется 3-хлортриазол (С-галогенпроизводное триазола).

N-Бром-1,2,4-триазол при нагревании в инертном растворителе дает смесь 1,2,4-триазола и 3,5-дибромтриазола. Превращения N-йод-1,2,4-триазолов при термической обработке в С-йодпроизводные не наблюдается.

N-Галогенпроизводные 1,2,4-триазолов обладают галогенирующими и окислительными свойствами. Отщепление атома галогена происходит медленно в холодной воде и быстро в горячей или в среде различных реагентов, например кислот, бисульфита натрия [89].

Если бромирование 1,2,4-триазола проводить в щелочной среде при повышенной температуре, то с количественным выходом получается 3,5-дибром-1,2,4-триазол.

При дальнейшем хлорировании N-хлортриазола-1,2,4- в избытке щелочи образуется 1,3,5-трихлор-1,2,4-триазол [31].

З а м е щ е н и е ф у н к ц и о н а л ь н ы х г р у п п в о д о р о д о м. Легкость, с которой от атома азота 1,2,4-триазола отщепляются ацильные группы, свойственна также и карбамильной группе. Под действием теплой воды, спирта, анилина 1-карбамил-3,5-диметил-1,2,4-триазол превращается в 3,5-диметил-1,2,4-триазол [12]:

$$\text{N–CCH}_3\text{=N–N(–CONH}_2\text{)–CCH}_3\text{(H}_3\text{CC)=N (цикл)} \xrightarrow{H_2O} \text{N–CCH}_3\text{=N–NH–CCH}_3\text{(H}_3\text{CC)=N (цикл)}$$

Как указывалось выше, N-галогенпроизводные тоже легко отщепляют галоген под действием воды, кислот и других реагентов [89].

Окисление активированных арильных групп, связанных с атомом азота в симметричных триазолах характерно и для аналогичных производных вицинильных триазолов. При окислении 1-фенил-1,2,4-триазола перманганатом в кислом растворе наблюдается декарбоксилирование с образованием 1,2,4-триазола [12].

Удалось провести дезалкилирование 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазола под действием трет-бутилата калия [114]:

$$\text{N–CNO}_2\text{=N–N(–CH}_2\text{X)–HC=N (цикл)} \xrightarrow[HCl]{(CH_3)_3COK} \text{N–C(–NO}_2\text{)=N–NH–HC=N (цикл)} + CH_3X$$

где X – H, $CO_2C_2H_5$, CN,

$$N \langle \begin{matrix} N = C - NO_2 \\ CH = N \end{matrix}$$

Характер образующихся в этой реакции продуктов объясняется вероятно тем, что трет-бутоксильный анион, выступая в роли донора электрона по отношению к электроноакцепторной молекуле 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазола [115], восстанавливает ее до соответствующего анион-радикала. Распад последнего приводит к образованию аниона 3-нитро-1,2,4-триазола (1):

$$\text{1-}CH_2X\text{-3-}NO_2\text{-1,2,4-триазол} + (CH_3)_3CO^- \longrightarrow [\text{1-}CH_2X\text{-3-}NO_2\text{-1,2,4-триазол}]^{\dot{-}} + (CH_3)_3CO$$

$$[\text{1-}CH_2X\text{-3-}NO_2\text{-1,2,4-триазол}]^{\dot{-}} \longrightarrow \text{3-}NO_2\text{-1,2,4-триазол-анион (I)} + \dot{C}H_2X$$

$$CH_2X \xrightarrow{SH} CH_3X$$

Окисление алкильных групп у углеродного атома симметричного триазола происходит легче, чем неактивированных арильных групп при атоме азота. Описано получение 1-фенил-1,2,4-триазола путем окисления и декарбоксилирования его 3-метил производного [12].

Гидроксильные или сульфгидрильные группы, связанные с атомом углерода в триазоле легко замещаются водородом. Открытое Пеллиццари превращение урозала в 1,2,4-триазол при действии пятисернистого фосфора [12] было использовано для получения 3-фенил-1,2,4-триазола и его 5-оксипроизводного:

$$\text{5-HOC-3-}C_6H_5\text{-1,2,4-триазол (NH)} \xrightarrow{P_2S_5} \text{3-}C_6H_5\text{-1,2,4-триазол (HC, NH)}$$

С о л и и к о м п л е к с ы 1,2,4-т р и а з о л о в. Не замещенные по азоту 1,2,4-триазолы проявляют амфотерные свойства и, в зависимости от pH среды, могут отдавать или присоединять протон [116, 117].

Кислотный характер 1,2,4-триазола подтверждается образованием из него натриевой и серебряной соли. Аналогичные производные металлов известны для 5-хлор-1,2,4-триазола, 3,3[1]-азосимм-триазола, 3,5-диметилтриазола и других замещенных триазолов [118]. Окси- и меркаптопроизводные симм-триазолов являются более сильными кислотами [12]; 1,2,4-триазол – слабое основание. Соли минеральных кислот известны для моно-, ди- и триалкилтриазолов, а также арилтриазолов [12, 119].

N-замещенные 1,2,4-триазолы при взаимодействии с алкилгалогенидами образуют четвертичные соли триазолия.

Например, 4-замещенный-3,5-диметил-1,2,4-триазол при взаимодействии с метилиодидом в бензоле дает 1-метил-3,4,5-замещенный-1,2,4-триазолий иодид:

$$\text{4-R-3,5-(MeC)}_2\text{-1,2,4-триазол (N–N, NR)} \xrightarrow{MeI} [\text{1-NMe-3,5-(MeC)}_2\text{-4-NR-триазолий}]^{\oplus}\ I^-$$

Из 1-фенил-3,5-диметил-1,2,4-триазола и йодистого метила был получен 1-фенил-3,4,5-триметил-1,2,4-триазолий йодид [31].

$$\text{(N–CMe, MeC, N, NPh)} \xrightarrow{MeI} [\text{(MeN–CMe, MeC, N, NPh)}]^{\oplus}\ I^-$$

N-замещенные 1,2,4-триазолы с солями металлов образуют аддукты, которые являются комплексными соединениями. 4-Бутил-1,2,4-4Н-триазол с хлоридом цинка в присутствии этиленбисдитиокарбамата натрия дает комплекс следующего строения [31]:

$$\text{4-NBu-триазол} + \begin{matrix} H_2C - HN - CS_2Na \\ H_2C - HN - CS_2Na \end{matrix} \xrightarrow{ZnCl_2} \begin{matrix} H_2C - NH - C(=S) - S \\ H_2C - NH - C(=S) - S \end{matrix} \rangle Zn \cdot BuN\text{(триазол)}$$

Из 4-алкил-триазола и солей металлов были получены также комплексы общей формулы [120, 121]:

где R — алкил; M — катионы металлов Co, Ni, Cd, Cu, Zn; X — анионы хлорид, сульфат, нитрат, ацетат, дитиокарбамат; a — 1, 2; n — целое число, зависит от валентности металла и валентности аниона.

1-N-Замещенные триазолы с солями металлов образуют комплексы [122—128] следующего состава:

где R — алкил, замещенный алкил, кетон; M — катион металла Cu, Zn, Mn, Mg, Sn, Fe, Ni; A — анион хлорид, бромид, иодид, нитрат, сульфат; n, m — 1–4; k — 0,1–12.

Комплексные соединения 1-N- и 4-N-замещенных триазолов обладают высокой пестицидной активностью против различных фитопатогенных грибов и могут найти применение в сельском хозяйстве.

В N-незамещенных триазолах при взаимодействии с солями металлов может происходить замещение водорода. Кроме того, они способны образовывать комплексы. Например, при обработке 3,5-диметил-1,2,4-триазола хлоридом ртути (II) могут быть получены производное $(C_4H_6N_3)_2Hg \cdot 2HgCl_2$, а также комплекс состава $C_4H_7N_3 \cdot 4HgCl_2$ [12].

Металлические производные триазолов представляют собой характерные осадки, однако сведений о их составе не приводится.

Строение комплексов во многом зависит от условий проведения реакции и соотношения реагентов. Водный раствор никель (II) нитрата и 1,2,4-триазола в молярном соотношении 1:2 дает комплекс следующего строения:

При обработке спиртового раствора 3-(4-пиридинил)-1,2,4-триазолин-5-тиона водным раствором соединения никеля (II) образуется комплексное соединение, в котором [31] ион металла и лиганд расположены в одной плоскости, а молекулы пиридина перпендикулярно им (над и под этой плоскостью).

Соли Pt (II) при недостатке 1,2,4-триазолин-5-тиона дают комплекс состава 1:2. При избыке тиона образуется комплекс состава 1:4:

Известны комплексы триазолов с солями серебра и золота [31]. Серебряные комплексы обладают свойствами стабилизаторов в фотографии. Комплекс триазола с золотом применяется для окраски стекла. Некоторые комплексы используют в аналитической химии для определения металлов.

Йод с 1-метил-1,2,4-триазолом за счет пиридинового атома азота образует $\pi - \sigma$-комплекс состава 1:1 [130].

ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРИАЗОЛОВ

Фармакологическая активность триазолов и их производных

Многие триазолы и их производные обладают высокой биологической активностью. Более детальное изучение физиологических свойств дало возможность найти среди этого класса соединений перспективные лекарственные средства.

Некоторые замещенные 1,2,3- и 1,2,4-триазолы обладают антигистаминной активностью [12, 131].

Производные триазола с бензольным [132] или гетероциклическим [133] кольцом благодаря своим структурным особенностям способны вмешиваться в метаболизм нуклеиновых кислот, чем по-видимому, и объясняется их противоопухолевая и противовирусная активность [134, 135].

Противовоспалительной и нейролептической активностью [136] обладают 3,5-дизамещенные-1Н-1,2,4-триазолы формулы:

R^1, R^2 – алкил

Такие соединения пригодны для лечения подагры и гиперурикемии [137], если R^1-галоид-, алкилоаминофенил, R^2-пиридил, пиримидинил. Они могут применяться в качестве депрессантов ЦНС [138], если R^1 и R^2 – замещенные фенилы.

Противосудорожным и успокаивающим действием обладают производные триазола следующего строения [139]:

Среди N-замещенных 1,2,4-триазолов найдены соединения с вирицидной [140], антибактериальной и антитуберкулезной активностью [141], а также препараты, применяемые для лечения эпилепсии [142].

Противовоспалительную [143], противозачаточную [144] и психотропную [145] активность проявляют 1-ацил-3,5-алкил, фенил (дифенил)-1,2,4-триазолы.

Синтезированы 1,2,4-триазолы-3 [146] и 5-меркапто-1,2,4-триазолы [147] с противосекреторной и антимикробной активностью:

R^1 – H или аминогруппа;
R^2 – алкил, замещенные алкилы.

Антимикробной активностью обладают также соединения типа [78, 148, 149]:

Синтезированы различные замещенные триазолы с фармакологической активностью [150–154].

Пестицидная активность триазолов

За последние годы проводились широкие исследования по изучению пестицидной активности триазолов и их производных. Как уже указывалось выше, среди триазолов найдены активные пестициды, которые применяют в сельском хозяйстве.

Из огромного количества производных триазола, обладающих пестицидными свойствами, обнаружены соединения с инсектицидной, гербицидной, рострегулирующей активностью, но в основном, соединения с фунгицидной активностью.

Для фунгицидов на основе триазолов, которые уже нашли применение, характерны системное действие и очень высокая пестицидная активность. К таким препаратам, в первую очередь, следует отнести байлетон, трициклазол, тилт, индар, сонакс:

Байлетон Трициклазол Индар

Тилт Сонакс

Байлетон (триадимефон)-1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)-бутанон-2 — высокоэффективный фунгицид системного действия. Используется в борьбе с мучнистой росой пшеницы, ржи, ячменя, овса, а также против стеблевой ржавчины этих культур [155–162].

Индар (4-н-бутил-1,2,4-триазол) — системный фунгицид и протравитель семян. Высокоэффективен в борьбе со стеблевой ржавчиной пшеницы и мучнистой росой. Недостатком индара является его высокая токсичность для теплокровных, LD_{50} для крыс 50–89 мг/кг [155, 163, 164].

Трициклазол [5-метил-(1,2,4)-триазоло-(3,4 В)-бензотиазол] – системный фунгицид длительного действия предназначен для борьбы с пирикуляриозом риса [165–168].

Тилт – 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1,2,4-триазол – системный фунгицид защитного и истребляющего действия для хлебных злаков [155].

Сонакс (ЦГА 64251) – этильный аналог тилта. Новый системный фунгицид, эффективен против парши и мучнистой росы яблони.

Персулон (флюотримазол)-бис-фенил-(3-трифторметилфенил)-1-(1,2,4-триазолил)-метан. Малотоксичен для теплокровных, LD_{50} для крыс более 5000 мг/кг. Предназначен для борьбы с мучнисторосяными грибами на зерновых культурах. Применяется в небольших концентрациях (0,0002–0,0008%) [169]:

Персулон

Триамфос (вепсин)-(5-амино-3-фенил-1Н-1,2,4-триазолил-1)-бис(диметиламидо)-фосфат. Фунгицид против мучнисторосых грибов. Высокотоксичен для теплокровных, LD_{50} для крыс 20 мг/кг. Кроме того, он является инсектицидом и акарицидом системного действия [9].

Триамфос

Высокой фунгицидной активностью обладают соединения, содержащие фрагмент, характерный для препарата байлетон:

Фрагмент препарата байлетон

где А – группа СО или СНОН; R^1, R^2, R^3 – алкил, замещенный алкил, арил, замещенный арил.

Фунгицидную активность проявляют соединения с пиридилокси-группой вместо фенокси группы, имеющие двойные связи в углеродной цепочке. Группа СНОН может быть проалкилирована [75–77, 80–84, 170–195].

Фунгицидные свойства найдены и у комплексов этих соединений с металлами [122–124, 126, 127].

Фунгицидными свойствами обладают 1-алкилзамещенные 1,2,4-триазолы и их металлокомплексы (А) [125, 128, 196–200]. Активны против возбудителей мучнистой росы ячменя и фузариоза на томатах карбаматы на основе аддукта триазола с хлоралем (Б) [201]:

А

Б

где Х – алкил, замещенный алкил, арил, замещенный арил;
R^1, R^2 – Н, алкил, арил, галоид.

Для борьбы с вредными грибами можно использовать соединения формулы [202–203]:

R^1 — CCl_3; CCl_2CH_2Cl,

R^2 — H, алкил.

Предложены для защиты растений от поражения грибами замещенные уразолы и тиоуразолы [204–207].

Фунгицидной активностью обладают 4-N-замещенные-4H-1,2,4-триазолы [74, 208–213] и их металлические комплексы [120, 121].

Фунгицидные и бактерицидные свойства проявляют сульфиды триазолов и их продукты окисления [214, 215], а также триазолы, связанные с другими гетероциклическими системами [216–222].

Соли триазолия активны против фитопатогенных грибов, ржавчины бобовых и других болезней [9, 223, 224].

Некоторые производные триазолов проявляют гербицидную и рострегулирующую активность. Наиболее широкое применение нашел 3-амино-1,2,4-триазол (амитрол):

Диоктилбензотриазолий

Амитрол

Диоктилбензотриазолий обладает свойствами фунгицидов и бактерицидов. Аминотриазол используется в качестве гербицида, дефолианта и регулятора роста растений.

Гербицидными свойствами обладают N-карбамоилтриазолы [100], 3,5-диамин-4-N-замещенный 1,2,4-триазол [225], 3-ациламино-1,2,4-триазол [226], замещенный бензотриазол [227], пиразолилтриазолы [228–229] и производные триазолпиримидина [230].

Гербицидную активность проявляют также ацетанилиды [231] и четвертичные триазолиевые соли [232]:

$CH_2XCONAr$

X — Cl, Br, I;

Z — 1,2,3-триазолил

В качестве регуляторов роста предлагаются N-замещенные 1,2,4-триазола [64, 233, 234] и 3-арил-1,2,4-триазолы [235].

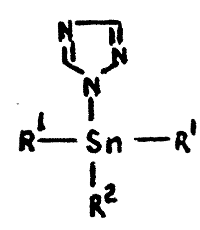
При фосфорилировании 1,2,4-триазол и его производные приобретают инсектицидные свойства [56].

N-Замещенные карбамоилтриазолы и бензотриазолы активны против жуков, чешуекрылых и клещей [236–240].

Для борьбы с насекомыми применимы 3-амино-1-карбоалкокси-1,2,4-триазолы [241], 3-(α-окси-4-хлорбензил)-амино-1,2,4-триазол [242], 3-окси-1,2,4-триазолы [243], 3-трифторметилтриазолы [244, 245] и 1-арил-4-алкил-1,2,4-триазолоны-5 [27].

Нематоцидными свойствами обладает дифенилтриазолилметан [246]:

Органическое соединение олова с триазолом проявляет инсектицидную и акарицидную активность [247]:



Яйца и личинки вредных насекомых можно уничтожить препаратами на основе производных бензотриазола [248]:

Многие производные триазолов отличаются высокой биологической активностью. Некоторые из них нашли применение в медицине и в сельском хозяйстве. Целесообразно проводить дальнейшее изучение химических и биологических свойств триазолов, а также синтез на их основе новых соединений с целью получения пестицидных препаратов, отвечающих современным требованиям, предъявляемым средствам защиты растений (низкая токсичность для теплокровных, умеренная персистентность, незагрязнение токсичными остатками окружающей среды, безвредность для полезных насекомых и растений).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивановский В. И. Химия гетероциклических соединений. М., "Высшая школа", 1978, 205.
2. Пат. Великобритании № 583367. C.A., 41, 2607, 1947.
3. Пат. США № 2406591. C.A., 41, 488, 1947.
4. Пат. США № 2723275. C.A., 50, 10135, 1956.
5. Пат. США № 2444605. C.A., 42, 7178, 1948.
6. Пат. США № 2449225. C.A., 43, 52, 1948.
7. Пат. Великобритании № 741228. C.A., 50, 9913, 1956.
8. Пат. США № 2406654. C.A., 41, 42, 1947.
9. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. М., "Химия", 1974, 659.

10. Кукаленко С. С., Володкович С. Д. Системные фунгициды и протравители семян. М., НИИТЭХИМ, 1981, вып. 1 (103), 51.
11. Potts K. T. Chem. Rev., 1961, 61, 87.
12. Гетероциклические соединения под ред. Р. Эльдерфильда, М., Мир, 1965, 7, 296.
13. Benson F. R., Savel W. L. Chem. Rev., 1950, 46, 1.
14. Катрицкий А., Лаговская Дж. Химия гетероциклических соединений. М., И.Л., 1963, 223.
15. Sheehan I., Robinson C., J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1207.
16. Пат. ФРГ № 2242784, 1978.
17. Пат. Великобритании № 1581407, 1980.
18. Пат. США № 4123437, 1978.
19. Giri S., Singh, Agr and Bid Chem., 1978, 42, № 12, 2395.
20. Авт. свид. СССР № 557574, 1978, Бюлл. изобр. № 9, 1978.
21. Pellizzari G., Soldi A. Gazz. Chim. ital., 1905, 35, 373.
22. Заявка ФРГ № 2802491, 1979.
23. Papini, Checchi Ridi, Gass. Chim. ital., 1954, 84, 769.
24. Lin, Jang, Gang; Stanlly A; Lovell M., Perkinson H. J. Org. Chem. 1979, 44 (23), 4160.
25. Einhorn, Bischkohff, Szelinski Ann. 1905, 343, 227
26. Brunner K., Ber., 1914, 47, 2671.
27. Заявка ФРГ № 2725148, 1978.
28. Grundmann C., Ratz R., J. Org. Chem. 1956, 21, 1037.
29. Grundmann C., Kreutzberger A., J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2839.
30. Пат. США № 2800486, 1957.
31. Temple Carrol "Triazoles 1,2,4" New Vork John Wiley and Sons, 1981, 792, p. p. (Chem Heterocycl Compounds, Vol. 37).
32. Libman D., Slack R., J. Chem. Soc. 1956, 2253.
33. Behringer H., Fischer H., Ber., 1962, 95, 2546.
34. Spassov A., Golovinsky, Demirov G., Ber, 1966, 99, 3734.
35. Максикова А. В. и др. ХГС, 1980, № 12, 1688.
36. Бабичев Ф. С., Ковтуненко В. А. ХГС, 1977, № 2, 147.
37. Чипен Г. И., Бокалдер Р. П., Гринштейн В. Я. ХГС, 1966, № 1, 110.
38. Чипен Г. И., Дука Д. Э., Гринштейн В. Я. ХГС, 1966, № 1, 117.
39. Русаков Е. А. и др., ХГС, 1977, № 1, 116.
40. Гринштейн В. Я., Чипен Г. И., ЖОХ, 1961, 31, 886.
41. Пат. США № 4076938, 1978.
42. Пат. СССР № 682128. Бюлл. изобр. № 31, 1979.
43. Пат. Японии № 52–31347, 1977.
44. Иоффе Б. В., Чернышев В. А., ХГС, 1976, № 4, 563.

45. Семенов В. П., Студеников А.Н., Потехин А. А., ХГС, 1979, № 5, 579.
46. J. Org. Chem. 1948, 13, 807.
47. Hüttel R., Gebhard A., Ann, 1947, 558, 34.
48. Dimroth O., Taub L., Ber., 1906, 39, 3912.
49. Miller N., Wagner E., I. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 1847.
50. Махно Л. П. и др., ХГС, 1972, № 11, 1571.
51. Wiley R. e. a., J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4933.
52. Licari J., J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 5386.
53. Burckhalter J., Stephens C., Hall A., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3868.
54. Teichmann B. Z. Chem. 1964, 4, N 6, 230.
55. Morgan G., Mickelthwait, J. Chem. Soc., 1913, 103, 139.
56. Benson F., Hartzel L., Savell W. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 4917.
57. Фельдман И. Х., Усовская В. С., ЖОХ 1948, 18, 1699.
58. Пат. ФРГ № Р 2834879, 1978.
59. Henry R., Dehn W. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2297.
60. Fagel J., Ewing J., J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 4360.
61. Wiley R., Hussung K. Moffat J., J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 5105.
62. Тарасевич Н. И., Вестник МГУ, 1948, 3, № 10, 161.
63. Cheng Anal. Chem., 1954, 26, 1038.
64. Пат. ФРГ № 2733352, 1977.
65. Сокол В. И. и др. Ж. Неорг. химия, 1979, 24, вып. 3, 727.
66. Постовский И. Я., Шегал И. Л., ХГС, 1966; № 3, 443.
67. Заявка Франции № 2236863, 1975.
68. Остапкович А. М. и др. Изв. Высш. учеб. завед. Хим. Хим. технология, 1979, 22, № 4, 402.
69. Jones R., Ainsworth C., J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, N 6, 1538.
70. Atkinson M., Polya J., J. Chem. Soc., 1954, 3319.
71. Пат. СССР № 649316, 1979. Бюлл. изобр. № 7, 1979.
72. Пат. Великобритании № 1492882, 1977.
73. Заявка ФРГ № 2602739, 1977.
74. Заявка ФРГ № 2628152, 1978.
75. Заявка ФРГ № 2628419, 1978.
76. Заявка ФРГ № 2334352, 1973.
77. Пат. Великобритании № 1504352, 1978.
78. Заявка ФРГ № 2720868, 1978.
79. Matolcsy G., Bartok P. Acta phytopathol. Acad. Sci nung, 1978, 13, N 1–2, 223.
80. Заявка ФРГ № 2846127, 1978.
81. Заявка ФРГ № 2845254, 1978.

82. Заявка ФРГ № 2842137, 1978.
83. Заявка ФРГ № 2846980, 1978.
84. Заявка ФРГ № 2826760, 1978.
85. Багал Л. И. и др. ХГС, 1970, № 2, 265.
86. Кофман Т. П. и др. ХГС, 1974, № 7, 997.
87. Кофман Т. П. и др. ХГС, 1975, № 5, 705.
88. Мажейка И. Б., Чипен Г. И., Гиллер С. А. ХГС, 1966, № 5, 776.
89. Гринштейн В. Я., Страздинь А. А. ХГС, 1969, № 6, 1114.
90. Лопырев В. А. и др. Иркутский полит. институт "Гидродинамические явления переноса двухфазных дисперсных систем", 1977, 156.
91. Staab H. Ber., 1956, 89, 1927.
92. Staab H. Ber., 1956, 89, 2088.
93. Staab H. Ann., 1959, 622, 31.
94. Staab H., Sed G., Ber., 1959, 92, 1302.
95. Фидлер Ж. Н. и др. ХГС, 1980, № 10, 1414.
96. Bany T., Dobosz M. Ann. Univ Mariae Curie Sklodowska Sect AA, 1973, (Pub 1977) 28, 103.
97. Henry R., Dehn W., J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2297.
98. Otting W., Staab H., Ann., 1959, 622, 23.
99. Пат. США № 3892762, 1975.
100. Пат. Франции № 2386969, 1978.
101. Пат. СССР № 618043, 1978. Бюлл. изобр. № 28, 1978.
102. Чипен Г. И., Бокалдере Р. П., Гринштейн В. Я. ХГС, 1968, № 4, 743.
103. Чипен Г. И., Бокалдере Р. П., Гринштейн В. Я., ХГС, 1968, № 6, 1105.
104. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. ЖОХ; 1962, 32, 460.
105. Staab H. Ann. 1957, 609, 83.
106. Staab H., Ber., 1957, 90, 1326.
107. Певзнер М. С. и др. ХГС, 1980, № 2, 251.
108. Остапкович А. М., Шевцов В. П. ХГС, 1982, № 4, 1952.
109. Пат. Великобритании № 1490121, 1977.
110. Верещагин Л. И. и др. ХГС, 1979, № 11, 1552.
111. Пат. Японии № 53–18026, 1978.
112. Bany T., Dobosz M. Ann. Univ. Marial Curie-Sklodowska, sect AA, 1973 (Pub. 1977) 28, 111.
113. Авт. свид. СССР № 203693, 1967. Бюлл. изобр. № 21, 1967.
114. Терпигорев А. Н. и др., ЖОХ, 1982, 18, вып. 3, 676.
115. Лопырев В. А. и др. ДАН СССР, 1978, 242, 142.
116. Багал Л. И., Певзнер М. С. ХГС, 1970, № 4, 558.
117. Багал Л. И., Певзнер М. С., Лопырев В. А. ХГС, 1966, № 3, 440.

118. Заявка ФРГ № 2811025, 1978.
119. Заявка Японии № 53–87000, 1978.
120. Пат. США № 3821376, 1974.
121. Пат. США № 3647810, 1972.
122. Пат. СССР № 654145, 1979. Бюлл. изобр. № 11, 1979.
123. Пат. Великобритании № 47677, 1976.
124. Заявка ФРГ № 2706670, 1978.
125. Заявка ФРГ № 2502932, 1975.
126. Пат. Великобритании № 2596897/23–04, 1978.
127. Пат. ФРГ № 2745827, 1977.
128. Пат. ФРГ № 2725214, 1977.
129. Tobias R. e. a., Inorg. Chim. Acta., 1979, 35, N 1, 11.
130. Шейнкер В. И. и др. ХГС, 1975, № 4, 571.
131. Заявка Франции № 2432511, 1980.
132. Gillespie H., Engelman M., Graff S., J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3531.
133. Пат. Японии № 3326, 1959.
134. Пат. Японии № 1819, 1960.
135. Пенюгалова З. П., Пушкарева З. В. ХГС, 1967, № 3, 551.
136. Пат. США № 4169148, 1979.
137. Пат. США № 4156085, 1979.
138. Заявка Великобритании № 1579352, 1980.
139. Заявка Великобритании № 1563735, 1980.
140. Заявка Великобритании № 1490272, 1977.
141. Modi K. e. a., J. Indian Chem. Soc., 1977, 54, N 7, 741.
142. Пат. Швейцарии № 602675, 1978.
143. Заявка Франции № 2400514, 1979.
144. Заявка Франции № 2440364, 1980.
145. Пат. США № 4154843, 1972.
146. Заявка ФРГ № 3031320, 1981.
147. Budeanu C. e. a., Rev. Chim., (Бухарест), 1979, 30, № 7, 633.
148. Пат. Японии № 79110325, 1979.
149. Modi K. e. a., J. Indian Chem. Soc. 1977, 54, N 11, 1087.
150. Пат. США № 4151169, 1979.
151. Пат. США № 4088645, 1978.
152. Заявка Японии № 53–19581, 1978.
153. Пат. ГДР № 133328, 1978.
154. Заявка ФРГ № 2724819, 1978.
155. Кукаленко С. С., Володкович С. Д. Системные фунгициды и протравители семян. М., НИИТЭХИМ, 1981, вып. 1 (103).
156. Пат. Великобритании № 1449588, 1974.
157. Заявка ФРГ № 2406665, 1974.

158. Пат. США № 3912752, 1974.
159. Пат. Великобритании № 1447954, 1974.
160. Заявка ФРГ, № 2401715, 1974.
161. Buchenauer H., Pflanzen-Schutz Nachrichten Bayer, 1976, 29, N 3, 267.
162. Buchenauer H., Pflanzen-Schutz Nachrichten Bayer, 1976, 29, N 3, 281.
163. Пат. США № 382137, 1974.
164. Пат. СССР № 518105, 1969. Бюлл. изобр., № 22, 1976.
165. Пат. Великобритании № 1419121, 1975.
166. Пат. США № 3974286, 1975.
167. Пат. США № 4008242, 1975.
168. Froyd J. e. a., Phytopathology, 1976, 66, 1135.
169. Пат. ФРГ № 1795249, 1968.
170. Заявка ФРГ № 2632603, 1978.
171. Zitzewitz W., Heckele H. Mitt. Biol. Bundesanst Land- und Forstwirt Berlin-Dahlem, 1979, N 191, 184.
172. Заявка ФРГ № 2725214, 1978.
173. Заявка ФРГ № 2652313, 1978.
174. Заявка Японии № 53–130661, 1978.
175. Заявка ФРГ № 3019045, 1980.
176. Заявка ФРГ № 2723942, 1978.
177. Пат. ФРГ № 3005899, 1980.
178. Пат. США № 4166854, 1979.
179. Заявка ФРГ № 2811919, 1979.
180. Заявка ФРГ № 2600799, 1977.
181. Заявка ФРГ № 2743767, 1979.
182. Заявка Японии № 54–41875, 1979.
183. Заявка Великобритании № 1418287, 1975.
184. Заявка ФРГ № 2720654, 1978.
185. Заявка ФРГ № 2758784, 1979.
186. Заявка ФРГ № 2745827, 1979.
187. Заявка ФРГ № 2756269, 1979.
188. Заявка ФРГ № 2845293, 1978.
189. Заявка ФРГ № 2638470, 1975.
190. Пат. Великобритании № 1533706, 1978.
191. Заявка ФРГ № 2645152, 1977.
192. Пат. Великобритании № 1533705, 1978.
193. Заявка ФРГ № 2634511, 1978.
194. Пат. Великобритании № 1529818, 1978.
195. Пат. Великобритании № 1464224, 1977.
196. Заявка Франции № 2329660, 1977.
197. Заявка Франции № 2329659, 1977.

198. Заявка ФРГ № 2602739, 1977.
199. Заявка ФРГ № 2645496, 1978.
200. Пат. США № 4167576, 1979.
201. Пат. Швейцарии № 586011, 1977.
202. Заявка ФРГ № 1946112, 1969.
203. Заявка ФРГ № 2602739, 1977.
204. Пат. США № 4088767, 1978.
205. Пат. США № 4162315, 1979.
206. Заявка Японии № 53–53655, 1978.
207. Пат. США № 4049820, 1977.
208. Пат. Австралии № 492101, 1978.
209. Пат. США № 3769411, 1973.
210. Budeanu C. e. a., Rev. Chim., (Бухарест) 1978, 29 (12), 1148.
211. Пат. США № 3701784, 1972.
212. Giri S. e. a., J. Indian Chem. Soc., 1978, 55, № 2, 168.
213. Пат. США № 4120864, 1978.
214. Заявка ФРГ № 2735314, 1979.
215. Заявка ФРГ № 2724684, 1978.
216. Пат. Великобритании № 1492882, 1977.
217. Заявка ФРГ № 2711103, 1978.
218. Заявка Японии № 52–53883, 1977.
219. Заявка Японии № 52–53881, 1977.
220. Пат. США № 4008322, 1977.
221. Пат. США № 4054261, 1977.
222. Заявка ФРГ № 2802488, 1979.
223. Заявка ФРГ № 2725314, 1978.
224. Пат. Швейцарии № 484920, 1970.
225. Заявка Японии № 54–14971, 1979.
226. Заявка Японии № 54–32470, 1979.
227. Заявка Франции № 2385705, 1978.
228. Пат. США № 4115097, 1978.
229. Пат. США № 4169838, 1979.
230. Заявка Японии № 54–5035, 1979.
231. Заявка ФРГ № 2648008, 1978.
232. Заявка ФРГ № 2653447, 1977.
233. Заявка ФРГ № 2708987, 1978.
234. Пат. Великобритании № 1544028, 1979.
235. Пат. США № 4038285, 1977.
236. Пат. США № 4160839, 1979.
237. Пат. Великобритании № 1510636, 1978.
238. Заявка Франции № 2261275, 1975.
239. Пат. Швейцарии № 579868, 1976.
240. Заявка ФРГ № 2707801, 1977.
241. Пат. Японии № 47–33139, 1969.
242. Пат. Японии № 47–32656, 1972.
243. Пат. Швейцарии № 605843, 1978.
244. Пат. Австралии № 488554, 1977.
245. Пат. США № 4038405, 1977.
246. Заявка ФРГ № 2628152, 1978.
247. Пат. США № 3988449, 1976.
248. Пат. США № 4038403, 1977.

СОДЕРЖАНИЕ

ТРИАЗОЛЫ И ИХ ПЕСТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ

Выпуск подготовила Н.С. Молитвина

ТРИАЗОЛЫ И ИХ ПЕСТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ

Ответственный за выпуск М.И. СУРНИЧЕВ
Технический редактор О.И. ПОДКОПАЕВА
Корректоры: Л.Н. ПЕНЦАРСКАЯ, В.В. ЛИТВИН

Подписано в печать 31.12.82		
Формат 60x84 1/16	2,75 печ. л.	2,27 уч.-изд. л.
Тираж 360 экз.	Заказ № 4	Бесплатно

Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований
СССР, 107120, Москва, ул. Обуха, 10
Отдел подготовки и издания НТИ НИИТЭХИМа, Москва, ул. Кирова, 37а

ЛИНИЯ ОТРЕЗА

УДК 632.95
547.791:632.95

ТРИАЗОЛЫ И ИХ ПЕСТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ.
Каплан Г.И., Кукаленко С.С. (ВНИИХСЗР, СССР).
Современные проблемы химии и химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1983, вып. 2 (140).

В обзоре даются способы получения 1,2,3- и 1,2,4-триазолов. Рассматриваются их основные химические свойства: замещение по атому углерода, замещение по атому азота, замещение функциональных групп водородом, получение солей и металлических комплексов триазолов.

Приводится физиологическая активность триазолов и их производных: фармакологическая активность и пестицидная активность (применение в качестве фунгицидов, гербицидов, регуляторов роста, инсектицидов, акарицидов).

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

НИИТЭХИМ — базовый орган подсистемы обзорной информации Международной системы научной и технической информации по химии и химической промышленности (ИНФОРХИМ) с 1974 г. издает обзоры серии "Современные проблемы химии и химической промышленности".

В обзорах указанной серии освещаются наиболее актуальные проблемы, разрабатываемые странами — членами СЭВ в рамках его Постоянной Комиссии по сотрудничеству в области химической промышленности.

Обзоры подготавливаются специалистами стран — участниц системы ИНФОРХИМ,и представляются для издания в базовый орган через соответствующие выделенные национальные органы:

НРБ — Центральный институт химической промышленности
1574 София, бульвар "Хо Ши Мин", 14

ВНР — Информационный центр промышленности
Н — 1051 Будапешт У, ул. Арань Ианош, 24

ГДР — Центральный институт информации химической промышленности
1197 Берлин-Иоханишталь, ул. ам Флюгплатц, 6

Республика Куба — Национальный центр научно-технической информации
Гавана, ул. Сальвадора Альенде, 666

ПНР — Институт экономики химической промышленности
01—793, Варшава, ул. Рыдыгера, 8

ССР — Центральный институт химических исследований
77101, Бухарест, почт. ящик 2010, ул. Калеа Плевней, 139

СССР — НИИТЭХИМ, ЦНИИТЭнефтехим, ЦБНТИмедпром, ОНТИТЭИмикробиопром, ВНИПИЭИлеспром.

ЧССР — Институт технико-экономических исследований химической промышленности, 11371, Прага 1, ул. Штепанска, 30

Изданные обзоры распространяются через перечисленные выше выделенные национальные органы стран — участниц системы ИНФОРХИМ.

Ваши замечания и предложения по изданию обзоров просим направлять в НИИТЭХИМ по адресу: СССР, 107120 Москва, ул. Обуха, 10.